

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-316922

(43) 公開日 平成7年(1995)12月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F 6/70		A		
C 0 8 L 75/04	NG F			
D 0 1 F 6/72				
6/78				

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平7-88620	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成7年(1995)3月23日	(72) 発明者	森藤 義紀 滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平6-79281	(72) 発明者	下西 五十夫 滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業株式会社内
(32) 優先日	平6(1994)3月28日	(74) 代理人	弁理士 清水 猛 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンウレア弾性系とその製法

(57) 【要約】

【構成】 処理前の弾性系の300%伸長繰返しにおいて初回の伸度200%下往応力(S1)=0.15~0.30g/デニール、300%伸長3回繰返後伸度200%下の復応力(R1)を(S1)で除した値(R1/S1)=0.06~0.18、弾性系を50%伸長下で60分間沸騰水中に浸漬後、湿熱120℃の雰囲気中に1分間曝した後の300%伸長3回繰返後伸度200%下の復応力(R2)を(S1)で除した値(R2/S1)=0.06~0.18、弾性系を50%伸長下で60分間沸騰水中に浸漬後、湿熱120℃の雰囲気中に1分間曝した後のセット率=40~75%のポリウレタンウレア弾性系。 ポリアクリロニトリル系ポリマー、ポリウレタン、スチレン-無水マレイン酸共重合体のいずれかの重合体1~14重量%を添加する弾性系の製法。 低分子ジオールとポリマージオールの混合物と有機ジイソシアナートとの反応で得られる末端水酸基構造であるポリウレタン重合体を1~14重量%を添加する弾性系の製法。

【効果】 優れた熱成型性と耐熱劣化性を兼備する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 処理前の弾性系の300%伸長繰返しにおいて初回の伸度200%における往応力(S1)が0.15~0.30g/デニールで、且つ(b)300%伸長3回繰返し後の伸度200%における復応力(R1)を、初回の伸度200%における往応力(S1)で除した値(R1/S1)が0.06~0.18であり、(c)弾性系を50%伸長下で60分間沸騰水中に浸漬後、湿熱120℃の雰囲気中に1分間曝した後の弾性系の300%伸長3回繰返し後の伸度200%における復応力(R2)を初回の伸度200%における往応力(S1)で除した値(R2/S1)が0.06~0.18であり、(d)弾性系を50%伸長下で60分間沸騰水中に浸漬後、湿熱120℃の雰囲気中に1分間曝した後の弾性系のセット率が40~75%であることを特徴とする、ポリウレタンウレア弾性系。

【請求項2】 数平均分子量10,000~50,000のポリアクリロニトリル系ポリマー、数平均分子量1,500~5,000のステレン-無水マレイン酸系共重合体、及び数平均分子量10,000~40,000のポリウレタン重合体の中から選ばれた、アミド系の極性溶媒に溶解し熱可塑性重合体1g当たりの水素結合能のある官能基の濃度が3~20ミリ当量である熱可塑性重合体1~14重量%をポリウレタンウレア重合体に添加することを特徴とする、ポリウレタンウレア弾性系の製法。

【請求項3】 熱可塑性重合体としてのポリウレタン重合体が炭素原子数2~10の直鎖、又は分岐したアルキレン基又は、二価の脂環式炭化水素の両末端に水酸基を有する低分子ジオール(A)と数平均分子量400~3,000の高分子-ジオール(B)とのモル比(A)/ (B)=1~99の混合物と有機ジイソシアネートの反応物であって、末端が水酸基でありウレタン基濃度が3ミリ当量/g以上である数平均分子量10,000~40,000のポリウレタン重合体であることを特徴とする、請求項2記載のポリウレタンウレア弾性系の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱成型性に優れたポリウレタンウレア弾性系に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、有機ジイソシアネートと高分子量ジオールで調整されたイソシアネート末端のプレポリマーにジアミンで鎖長伸長させて得られるポリウレタンウレア弾性系は公知であり、ポリアミド繊維やポリエステル繊維と交編されファンデーション、ソックス、パンティストッキング、スポーツウェア等、多分野に伸縮機能素材として使用されている。

【0003】これらポリウレタンウレア弾性系交編編地

は染色仕上げ工程で目的に応じた生地性量に加工されるが、パンティストッキングでは金型セット時の型止まり性の悪さが見られることがある。このために布帛内のポリウレタンウレア弾性系の熱劣化を承知のうえで、熱セット温度を高くして型止まり性の悪さを回避しているのが現状である。

【0004】特開平3-97915公報には経編地の端部分が丸まる所謂“カール”現象を防ぐ目的で、イソシアネート末端プレポリマーを特定の混合ジアミンで鎖延長したポリエーテルをベースとするポリウレタンウレア弾性系の熱セット率を高くすることが提案されているが、パンティストッキングの金型セット時の型止まり性については甚だ不十分なものであった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解決すること、即ちポリウレタンウレア弾性系の熱成型性を高めることで製品布帛内のポリウレタンウレア弾性系の熱劣化を最低限に抑えることにある。本発明によると、熱成型・加工等に際しポリウレタンウレア弾性系の劣化を最低限に抑えることができ、従ってソフトな感触を保持できて型止まり性等に優れたパンティストッキング用原系及び経編用原系等としても好適な弾性系を提供することができる。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポリウレタンウレア弾性系の熱劣化を最小限に抑えて熱成型性に優れたポリウレタンウレア弾性系交編編地を生産するために、鋭意研究を重ねた結果、アミド系極性溶媒に可溶でかつ特定量の官能基濃度を持つ特定の熱可塑性重合体をポリウレタンウレア基材にブレンドすることにより、上記ポリウレタンウレア弾性系交編編地に適する特定の物性値を示すポリウレタンウレア弾性系が提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は：

(a) 処理前の弾性系の300%伸長繰返しにおいて初回の伸度200%における往応力(S1)が0.15~0.30g/デニールで、且つ(b)300%伸長3回繰返し後の伸度200%における復応力(R1)を、初回の伸度200%における往応力(S1)で除した値(R1/S1)が0.06~0.18であり、(c)弾性系を50%伸長下で60分間沸騰水中に浸漬後、湿熱120℃の雰囲気中に1分間曝した後の弾性系の300%伸長3回繰返し後の伸度200%における復応力(R2)を初回の伸度200%における往応力(S1)で除した値(R2/S1)が0.06~0.18であり、(d)弾性系を50%伸長下で60分間沸騰水中に浸漬後、湿熱120℃の雰囲気中に1分間曝した後の弾性系のセット率が40~75%であることを特徴とする、ポリウレタンウレア弾性系を提供する。また、

【0008】 数平均分子量10,000~50,0

00のポリアクリロニトリル系ポリマー、数平均分子量1,500~5,000のスチレン-無水マレイン酸系共重合体、及び数平均分子量10,000~40,000のポリウレタン重合体の中から選ばれた、アミド系の極性溶媒に溶解し熱可塑性重合体1g当たりの水素結合能のある官能基の濃度が3~20ミリ当量である熱可塑性重合体1~14重量%をポリウレタンウレア重合体に添加する、ポリウレタンウレア弾性系の製法を提供する。また、

【0009】 記載の熱可塑性重合体としてのポリウレタン重合体が炭素原子数2~10の直鎖、又は分岐したアルキレン基又は、二価の脂環式炭化水素の両末端に水酸基を有する低分子ジオール(A)と数平均分子量400~3,000の高分子ジオール(B)とのモル比(A)/(B)=1~99の混合物と有機ジイソシアナートの反応物であって末端が水酸基であり、ウレタン基濃度が3ミリ当量/g以上であり数平均分子量が10,000~40,000である点にも特徴を有する。

【0010】 本発明の様にポリウレタンウレア重合体にポリウレタン重合体を添加した例が特公昭48-25432に見られるが、ここではポリウレタンウレア重合体の大気中のガスによる黄変を防止するために、第三級窒素原子を繰り返し単位中に有するポリウレタン重合体を添加することに技術的意味があり、該ポリウレタン重合体の固有粘度が約0.07乃至0.6である事から、数平均分子量5000以下のポリウレタン重合体である事が推察できる。また、その実施例に後述するように、数平均分子量10,000~40,000のポリウレタン重合体でないと本発明の物性を持ったポリウレタンウレア弾性系は製造できない。

【0011】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いる上記熱可塑性重合体としては、例えば数平均分子量10,000~50,000のポリアクリロニトリルのホモポリマーやアクリロニトリルと α 、 β -不飽和モノカルボン酸エステルとの共重合体(α 、 β -不飽和モノカルボン酸エステルの例としては、アクリル酸フェニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチルが挙げられる)やアクリロニトリルとアクリルアミドとの共重合体等のアクリロニトリル系ポリマー；

【0012】 数平均分子量1,500~5,000のスチレン-無水マレイン酸系共重合体、具体的には構成する共重合体がスチレン-無水マレイン酸共重合体、更に無水マレイン酸と共重合されるスチレンとしてp-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-ジメチルアミノスチレン等の芳香環の置換されたスチレン、 α -メチルスチレン、 α 、 β -メチルスチレン等のビニル基が置換されたスチレンを用いた無水マレイン酸との共重合体；数平均分子量10,000~40,000のポリウ

レタン重合体が挙げられる。

【0013】 より好ましくは、炭素原子数2~10の直鎖、又は分岐したアルキレン基又は、二価の脂環式炭化水素の両末端に水酸基を有する低分子ジオール(A)と数平均分子量400~3,000、好ましくは500~2,800のポリマージオール(B)とのモル比(A)/(B)=1~99、好ましくは2~98の混合物と有機ジイソシアナートの反応物であって末端が水酸基であり、ウレタン基濃度が3ミリ当量/g以上であり数平均分子量が10,000~40,000、好ましくは12,000~38,000のポリウレタン重合体等であって、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンのようなアミド系極性溶媒に溶解し熱可塑性重合体1g当たりの水素結合能のある官能基の濃度が3~20ミリモル、好ましくは3.5~2.0のもの等を挙げる事ができる。

【0014】 これら熱可塑性重合体はアミド系極性溶媒に溶解した状態でポリウレタンウレア重合体溶液と混合して用いられる。混合の段階はポリウレタンウレア重合体の重合が終了した時点以降であれば良い。本発明に用いるポリウレタン重合体中の低分子ジオール(A)としては、炭素原子数2~10の直鎖、又は分岐したアルキレン基又は、二価の脂環式炭化水素の両末端に水酸基を有するものであり、例えばエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、

【0015】 1,7-ヘプタンジオール、2-メチル-1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、2-エチル-1,6-ヘキサンジオール、2-メチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、1,10-デカンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,3-ジメチロールシクロヘキサン、1,4-ジメチロールシクロヘキサン、4,4'-ジシクロヘキシルジメチルメタンジオール等を挙げる事ができる。この中、炭素原子数2~8の直鎖、又は分岐したアルキレン基又は、二価の脂環式炭化水素の両末端に水酸基を有するものが好ましい。より好ましい低分子ジオール

(A)の例としては直鎖のジオールであり、1,4-ブタンジオール単独、1,4-ブタンジオールと1,3-プロピレングリコールの組合せ、1,4-ブタンジオールと1,3-プロピレングリコールと1,5-ペンタンジオールの組合せを挙げる事ができる。

【0016】 本発明に用いるポリウレタン重合体の高分子ジオール(B)としては、後述する本発明のポリウレタンウレアに用いる高分子ジオールを用いる事ができ

る。より好ましい高分子ジオール（Ｂ）の例としては、ポリオキシテトラメチレングリコール単独、ポリオキシテトラメチレングリコールの数平均分子量違いの、例えば数平均分子量が６００と２，０００の組合せ、ポリオキシテトラメチレングリコールとポリオキシプロピレングリコールの組合せを挙げることができる。

【００１７】本発明に用いるポリウレタン重合体の有機ジイソシアナート（Ｃ）としては、後述する本発明のポリウレタンウレアに用いる有機ジイソシアナートを用いる事ができる。より好ましい有機ジイソシアナート

（Ｃ）の例としては、メチレンビス（４－フェニルイソシアナート）単独、メチレンビス（４－フェニルイソシアナート）とｐ－キシリレンジイソシアナートの組合せ挙げることができる。

【００１８】さらに、低分子ジオール（Ａ）と高分子ジオール（Ｂ）と有機ジイソシアナート（Ｃ）とのより好ましい組合せとしては、１，３－プロピレングリコール（Ａ）とポリオキシテトラメチレングリコール（Ｂ）とメチレンビス（４－フェニルイソシアナート）（Ｃ）との組合せ、

１，４－ブタンジオール（Ａ）とポリオキシテトラメチレングリコール（Ｂ）とメチレンビス（４－フェニルイソシアナート）（Ｃ）との組合せ、

１，３－プロピレングリコール＋１，４－ブタンジオール（Ａ）とポリオキシテトラメチレングリコール（Ｂ）とメチレンビス（４－フェニルイソシアナート）（Ｃ）との組合せ、

【００１９】１，５－ペンタンジオール＋１，４－ブタンジオール（Ａ）とポリオキシテトラメチレングリコール（Ｂ）とメチレンビス（４－フェニルイソシアナート）（Ｃ）との組合せ、

１，４－ブタンジオール（Ａ）とポリオキシテトラメチレングリコール（Ｂ）とメチレンビス（４－フェニルイソシアナート）＋ｐ－キシリレンジイソシアナート（Ｃ）との組合せ、

１，４－ブタンジオール（Ａ）とポリオキシプロピレングリコール（Ｂ）とメチレンビス（４－フェニルイソシアナート）（Ｃ）との組合せ、

【００２０】１，４－ブタンジオール（Ａ）とポリオキシプロピレングリコール＋ポリオキシテトラメチレングリコール（Ｂ）とメチレンビス（４－フェニルイソシアナート）（Ｃ）との組合せ、

１，６－ヘキサジオール（Ａ）とポリオキシテトラメチレングリコール（Ｂ）とメチレンビス（４－フェニルイソシアナート）（Ｃ）との組合せ、

エチレングリコール＋１，４－ブタンジオール（Ａ）とポリオキシテトラメチレングリコール（Ｂ）とメチレンビス（４－フェニルイソシアナート）（Ｃ）との組合せ、

【００２１】（１０） エチレングリコール＋１，４－ブタ

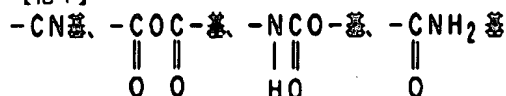
ンジオール（Ａ）とポリオキシテトラメチレングリコール（Ｂ）とメチレンビス（４－フェニルイソシアナート）（Ｃ）との組合せ、

（１１） １，３－プロピレングリコール＋１，４－ブタンジオール＋１，５－ペンタンジオール（Ａ）とポリオキシテトラメチレングリコール（Ｂ）とメチレンビス（４－フェニルイソシアナート）（Ｃ）との組合せ、等を挙げることができる。

【００２２】本発明に用いるポリウレタン重合体は、１種又は２種以上の低分子ジオール（Ａ）と１種又は２種以上の高分子ジオール（Ｂ）と１種又は２種以上の有機ジイソシアナート（Ｃ）とを反応させてなる重合体や該重合体の複数種を混合したものを使用することができる。該熱可塑性重合体の添加量は、製品に要求されるセット率を満たす量であればよく、全ポリウレタンウレア重合体組成物の重量に基いて１～１４重量％が好ましく、より好ましくは２～１２重量％である。該熱可塑性重合体の添加量が１重量％未満ではセット率向上には効果が少なく、１４重量％を超える添加は糸の安定性を損なうことになるので好ましくない。

【００２３】ここで言う熱可塑性重合体は、その１ｇ当たりの水素結合能のある官能基が前述の特定範囲の濃度を有することが必要である。その水素結合能のある官能基とは以下化１で示される基をさす。

【化１】



本発明のポリウレタンウレア弾性系は熱可塑性重合体の添加により処理前の弾性系の往応力が高いためカバリング加工時の加工性が優れ、かつ染色仕上げ後の弾性系の復応力が低いため着用時にソフトな感触を与えるものである。また、発泡型の樹脂に２ウェイトリコット或いはサテンネットの様な経緯地を積層し加熱成形して靴を製造する場合、セットされ易いので高温での成形加工をしなくて済むので生地内のポリウレタンウレア弾性系の熱劣化を防ぐ事ができる。

【００２４】一方、既存のポリウレタンウレア弾性系の場合には、往応力が高いと復応力も高くなるのが通例であり、より高温での熱セットが必要であり熱劣化を来す。本発明のポリウレタンウレア弾性系は今までに無かった特性を持ったものであり、熱セットされ易いためより低温での加工が可能となり熱劣化を回避できるものである。本発明の特定の熱可塑性重合体を含むポリウレタンウレア弾性系は、基本的には有機ジイソシアナートと実質的に線状の高分子ジオールとで調整されたイソシアナート末端のプレポリマーに多官能性活性水素原子を有する鎖伸長剤および単官能性活性水素原子を有する末端封鎖剤を１段または多段階に反応せしめて得られる分子内にウレタン基を有する弾性高分子重合体に該熱可塑性

重合体を添加し乾式紡糸、湿式紡糸して得られるものである。

【0025】ポリウレタンウレア弾性系を構成するポリウレタンウレア基体の別の調製の仕方としては、上述の両端にヒドロキシル基をもち分子量600～5,000である実質的に線状の重合体と有機ジイソシアネートとからなるイソシアネート末端のプレポリマーに多官能性活性水素原子を有する鎖伸長剤と単官能性活性水素原子を有する末端停止剤とを反応させながら紡糸して得られるものである。

【0026】本発明のポリウレタンウレア基材の製造原料の一つである高分子ジオールとしては両末端にヒドロキシル基を持つ分子量400～3,000の実質的に線状の高分子体であり、例えばポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリオキシペンタメチレングリコール等のポリエーテルジオール；アジピン酸、セバチン酸、マレイン酸、イタコン酸、アゼライン酸、マロン酸等の二塩基酸の一種または二種以上とエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、1,10-デカンジオール、1,3-ジメチロールシクロヘキサン、1,4-ジメチロールシクロヘキサン等のグリコールの一種または二種以上とから得られたポリエステルジオール；又はポリエステルアミドジオール、ポリエーテルエステルジオール、ポリ-ε-カプロラクトンジオール、ポリバレロラクトンジオール等のポリラクトンジオール、ポリカーボネートジオール等を挙げることができる。

【0027】本発明のポリウレタンウレア基材の製造原料の一つである有機ジイソシアナートとしては、例えば脂肪族、脂環族、芳香族のジイソシアナートの中で、反応条件下で溶解または液状を示すものすべてを適用できる。例えば、メチレンービス(4-フェニルイソシアナート)、メチレンービス(3-メチル-4-フェニルイソシアナート)、2,4-トリレンジイソシアナート、2,6-トリレンジイソシアナート、m-及びp-キシリレンジイソシアナート、α,α,α',α'-テトラメチル-p-キシリレンジイソシアナート、m-及びp-フェニレンジイソシアナート、

【0028】4,4'-ジメチル-1,3-キシリレンジイソシアナート、1-アルキルフェニレン-2,4-及び2,6-ジイソシアナート、3-(α-イソシアナートエチル)フェニルイソシアナート、2,6-ジエチルフェニレン-1,4-ジイソシアナート、ジフェニルジメチルメタン-4,4'-ジイソシアナート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアナート、ナフチレン-1,5-ジイソシアナート、1,6-ヘキサメチレン

ジイソシアナート、メチレンービス(4-シクロヘキシルイソシアナート)、1,3-及び1,4-シクロヘキシレンジイソシアナート、トリメチレンジイソシアナート、テトラメチレンジイソシアナート、ペンタメチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソフロレンジイソシアナート等が例示される。

【0029】好ましくは、メチレンービス(4-フェニルイソシアナート)である。本発明のポリウレタンウレア基材の製造原料の一つである、多官能性活性水素原子を有する鎖伸長剤としては、例えばヒドラジン、ポリヒドラジド、ポリオール、エチレンジアミン、プロピレンジアミン等のポリアミン、ヒドロキシルアミン、水等を用いることができる。

【0030】また、本発明のポリウレタンウレア基材の製造原料の一つである単官能性活性水素原子を有する末端停止剤としては、例えば、ジエチルアミンのようなジアルキルアミン等が用いられる。これらの鎖伸長剤、末端停止剤は1種単独または2種以上混合して用いてもよい。また、上記ポリウレタンウレア重合体組成物には、所望により公知のポリウレタン重合体組成物に有用である特定の化学構造を有する有機または無機の配合剤、例えば、第3級窒素を有する化合物やセミカルバジド基を有する化合物等のガス黄変防止剤；ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ヒンダードアミン系化合物等の紫外線吸収剤；ヒンダードフェノール系化合物等の酸化防止剤、防黴剤；硫酸バリウム、酸化マグネシウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、酸化亜鉛、ハイドロタルサイト等のような無機微粒子；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ポリテトラフルオロエチレン、オルガノポリシロキサン等の粘着防止剤を適宜配合することもできる。

【0031】本発明の特定の物性値を持つポリウレタンウレア弾性系は、下記の性状を有することが重要である。すなわち、(a)～(d)の組合せ物性パラメータを有することがポリウレタンウレア弾性系の熱成型性を高め製品布帛内のポリウレタンウレア弾性系の熱劣化を最低限に抑えて加工できて、かつソフトな感触を保持できて型止まり性に優れ、特にパンティストッキング用生地として好適である点で重要である。従って、上記

(a)～(d)の物性パラメータの中、いずれかのパラメータの内一つを満たさない時には、従来品のポリウレタン系弾性系と同様に上記の課題を解決できず劣った製品となる。

【0032】この弾性系において、具体的に(a)処理前の弾性系の300%伸長繰返しにおいて初回の伸度200%における往応力(S1)が0.15～0.30g/デニールで、好ましくは0.16～0.29g/デニール、より好ましくは0.17～0.28g/デニールであり、(b)300%伸長3回繰返し後の伸度200%における復応力(R1)を、初回の伸度200%

における往応力 (S1) で除した値 (R1 / S1) が 0.06~0.18、好ましくは 0.06~0.17、より好ましくは 0.06~0.16 であり、(c) 弾性系を 50% 伸長下で 60 分間沸騰水中に浸漬後、湿熱 120℃ の雰囲気中に 1 分間曝した後の弾性系の 300% 伸長 3 回繰り返しの伸度 200% における復応力 (R2) を初回の伸度 200% における往応力 (S1) で除した値 (R2 / S1) が 0.06~0.18、好ましくは 0.06~0.17、より好ましくは 0.06~0.16 であり、(d) 弾性系を 50% 伸長下で 60 分間沸騰水中に浸漬後、湿熱 120℃ の雰囲気中に 1 分間曝した後の弾性系のセット率が 40~75%、好ましくは 41~74%、より好ましくは 42~72% であることを要する。

【0033】S1 値 (a) が 0.15 g/デニールより低いとカバリング加工時のスピンドル内の走行が不安定となり、0.30 g/デニールを越えるとソフトパワーとならず好ましくない。(R1 / S1) 値 (b) が 0.06 より低いと回復性に乏しくなりバニストを脱いだ時に膝の形が残り、0.18 を越えるとソフトパワーとならず好ましくない。(R2 / S1) (c) 値が 0.06 より低いと回復性に乏しくなりバニストを脱いだ時に膝の形が残り、0.18 を越えるとソフトパワーとならず好ましくない。セット率 (d) が 40% より低いと熱セットを高温で行なわねばならず熱劣化を来し、75% を越えると紡糸不安定となり好ましくない。ここにソフトパワーとは、往応力に対して復応力が低いほど着用した時に締め付け感が無く、肌に優しい感触を与えるものを言う。

【0034】

【実施例】本発明を実施例に更に詳しく説明するが、これに限定されるものではない。

A. (熱可塑性重合体の数平均分子量の測定)

GPC によって測定する。一例を挙げると、TOSOH 製 HLC-8020 の測定は、分離管として、HXL・L, G2000HXL, G3000HXL, G4000HXL, G5000HXL の 5 本を連結して使用し、移動層としてジメチルホルムアミド (流速 1.0 ml/分) を用い、その検出は RI によるものであり、かつ INLET 温度 (38℃)、OVEN 温度 (40℃)、DETECTOR 温度 (38℃)、サンプル濃度 0.5~1.0%、サンプル注入量 50 μl で行なう。TSK の標準ポリスチレンの検量線から数平均分子量を求める。

【0035】B. (破断強伸度)

引張試験機 (オリエンテック (株) 製 UTM-111-100 型) により 20℃、65% RH 雰囲気下で測定する。

生糸の場合：試料長 5 cm の弾性糸を把持長 5 cm で、1,000%/分の歪速度で伸度 300% までの伸長回復を 3 回繰り返した時の初回 300% まで伸長する

時の伸度 200% における往応力 (S1) と 3 回目の伸度 200% における復応力 (R1) を測定する。

処理糸の場合：弾性糸を 50% 伸長下で 60 分間沸騰水中に浸漬後、湿熱 120℃ の雰囲気中に 1 分間置き、20℃、65% RH 雰囲気下で 16 時間放縮させた後、熱セットされて生糸の時の 5 cm より長く (L cm) なっている処理糸をたるんだまま把持間隔 5 cm で把持し、1,000%/分の歪速度で伸度 300% までの伸長回復を 3 回繰り返した時の 3 回目の伸度 200% における復応力 (R2) を測定する。R1 および R2 を S1 で除して比を算出する。

【0036】C. (熱セット率)

初期長 5 cm の弾性糸を 50% 伸長下で 60 分間沸騰水中に浸漬後、湿熱 120℃ の雰囲気中に 1 分間置き、20℃、65% RH 雰囲気下で 16 時間放縮させた後、測長 (L cm) し次式にて算出する。

【数 1】

$$\text{熱セット率 (\%)} = \frac{L - 5.0}{7.5 - 5.0} \times 100$$

【0037】(実施例 1~4、比較例 1) 数平均分子量 1,200 のポリテトラメチレングリコール 1,000 g (重量部、以下同じ) およびメチレンビス (4-フェニルイソシアナート) 312 g を、窒素ガス気流中 95℃ において 90 分間攪拌しつつ反応させて、イソシアネート基残基のプレポリマーを得た。次いで、これを室温まで冷却した後、乾燥ジメチルホルムアミド 2,360 g を加え、溶解してプレポリマー溶液とした。一方、エチレンジアミン 23.4 g およびジエチルアミン 3.7 g を乾燥ジメチルホルムアミド 1,570 g に溶解し、これに前記プレポリマー溶液を室温で添加して、粘度 1,200 ポイズ (30℃) のポリウレタンウレア溶液を得た。

【0038】こうして得られた粘稠な重合体溶液に、二酸化チタン 0.5% (重量%、以下同じ)、4,4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール) 2%、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール 0.7% を添加した。これを、紡糸原液とする。前記紡糸原液に数平均分子量 20,000 のポリアクリロニトリル (-CN 基の濃度: 1 g 当たり 18.5 ミリ当量) を 3 重量% 添加したものを紡糸原液とする。

【0039】紡糸原液に数平均分子量 20,000 のアクリロニトリルとアクリル酸アミドとの 9:1 の共重合体 (-CONH2 基、-CN 基の濃度: 1 g 当たり 18.0 ミリ当量) を 3 重量% 添加したものを紡糸原液とする。紡糸原液にスチレン/無水マレイン酸 (1/1) の数平均分子量 3,000 のスチレン-無水マレイン酸共重合体 (-COOCOO- 基の濃度: 1 g 当たり 4.8 ミリ当量) を 3 重量% 添加したものを紡糸原

液-とする。紡糸原液-に1, 4-ブタンジオール、数平均分子量650ポリテトラメチレングリコール（モル比9：1）とメチレンビス（4-フェニルイソシアナート）（モル比0.99：0.11：1.0）とからなる数平均分子量30,000のポリウレタン重合体（-NHCOO-基の濃度：1g当たり4.8ミリ当

量）を3重量%添加したものを紡糸原液-とする。
【0040】これら紡糸原液-を用いて常法に従って乾式紡糸を行ないそれぞれ15d/2fの弾性糸A～Eを得た。得られた繊維の物性（強度、伸度、応力、セット率）について下記表1に示す。

【表1】

		強度 (g)	伸度 (%)	生糸			処理糸		セット率 (%)
				初回 往復力 (2000) S1 (g/d)	3回目 往復力 (2000) R1 (g/d)	R1 / S1	3回目 往復力 (2000) R2 (g/d)	R2 / S1	
比較例 1	弾性糸A	33.3	594	0.165	0.032	0.193	0.030	0.182	32
実施例 1	弾性糸B	32.5	603	0.197	0.024	0.122	0.025	0.127	45
実施例 2	弾性糸C	33.6	606	0.197	0.023	0.117	0.027	0.137	42
実施例 3	弾性糸D	32.8	590	0.200	0.023	0.115	0.024	0.120	47
実施例 4	弾性糸E	32.3	585	0.193	0.025	0.130	0.026	0.135	44

【0041】なお、弾性糸Aを熱可塑性重合体添加糸並みのセット率にするにはセット温度を上げる必要があり、その結果を下記表2に示す。

【表2】

		セット率45%を達成する 湿熱処理温度
		湿熱処理糸の 強力、強力保持率 (g) (%)
比較例 1	弾性糸A	140℃
		25.0g, 75%
実施例 1	弾性糸B	120℃
		32.5g, 100%
実施例 2	弾性糸C	125℃
		33.2g, 99%

それによると、熱セットを効かすべく高温処理すると強力の低下をきたすことが分かる。

【0042】（実施例5～8、比較例2）実施例1～4及び比較例1で得られた弾性糸に6.6ナイロン10d/5fを以下の条件で被覆し、パンティストッキングの加工を行なった。

<被覆条件>

ドラフト=3.0、撚数=1500t/m

シングルカバー S撚、Z撚

<編み立て条件>永田Simplex KT-6型で針本数400本でS撚糸、Z撚糸を交互に編み立てた。染色後、以下の方法で型止まり性の良否を調べた。

【0043】<型止まり性の良否>角をとって丸みをつけた厚み2mm、幅12cmのステンレス製の金型に染色後のパンティストッキングを装着し、120℃、1分間の湿熱処理を行なう。金型から外し24時間後の幅を測定し(Wcm)、寸法保持率(J)を算出する。

寸法保持率(J%) = $\{W/12\} \times 100$

優： 90 ≤ J

良好： 80 ≤ J < 90

不良： J < 80

その結果を表3に示す。

【0044】

【表3】

<パンティストッキングの型止まり性>

		J 値
比較例 2	弾性糸A	不良 75
実施例 5	弾性糸B	良好 84
実施例 6	弾性糸C	良好 81
実施例 7	弾性糸D	優 91
実施例 8	弾性糸E	良好 88

表3に示されるように、熱セット率40%未満の場合には型止まり性が不良となるのに、本発明の弾性糸を用い

たバンティストッキングの型止まり性は良好であることが分かる。

【0045】（実施例9～12、比較例3、4）紡糸原液—に実施例4で用いた数平均分子量30,000のポリウレタン重合体（—NHCOO—基の濃度：1g当たり4.8ミリ当量）の添加量を順次0.5重量%、1.5重量%、6.0重量%、10重量%、14重量%、18重量%とし、該ポリウレタン重合体を添加した

原液を、常法に従って乾式紡糸を行ない、それぞれ15d/2fの弾性糸F～Kを得た。得られた繊維の物性（強度、伸度、応力、セット率、紡糸性）について下記表4に示す。ここに紡糸性とは、糸切れ無く安定に紡糸出来るか否かを意味しており、◎：優れる、○：良好、△：やや劣る、×：劣るで表す。

【0046】

【表4】

		重合体の添加量 (%)	紡糸性	強度 (g)	伸度 (%)	生糸			処理糸		セット率 (%)
						初回 往応力 (200%) S1 (g/d)	3回目 往応力 (200%) R1 (g/d)	R1 / S1	3回目 復応力 (200%) R2 (g/d)	R2 / S1	
比較例 3	弾性糸F	0.5	◎	32.5	600	0.171	0.033	0.192	0.032	0.187	37
実施例 9	弾性糸G	1.5	◎	31.7	604	0.180	0.028	0.156	0.029	0.161	42
実施例 10	弾性糸H	6.0	◎	33.4	590	0.200	0.023	0.115	0.027	0.135	52
実施例 11	弾性糸I	10.0	○	32.6	595	0.220	0.019	0.089	0.020	0.091	61
実施例 12	弾性糸J	14.0	○	34.0	575	0.247	0.016	0.065	0.017	0.070	74
比較例 4	弾性糸K	18.0	△	31.9	548	0.263	0.007	0.027	0.010	0.038	80

表4に示すように、添加する熱可塑性重合体の添加量の適正な範囲は1～14重量%であることが分かる。また、(a)の要件を満たしても(b)、(c)の要件を満たさないと、(d)の要件は満たされず、紡糸不安定となる。

【0047】（実施例13～15、比較例5～7）1,4-ブタンジオール、数平均分子量1000のポリテトラメチレングリコールのモル比(A)/(B)を100/0, 99/1, 80/20, 68/32, 50/50, 44/56と変えてメチレンビス(4-フェニルイソシアナート)と反応させ数平均分子量35000のポリウレタン重合体を調整した。ポリウレタン重合体1

g当たりの—NHCOO—基の濃度（ミリ当量/ポリウレタン重合体1g）は順に5.7, 5.5, 3.6, 3.0, 2.5, 2.3であった。これらジオール成分比を変えたポリウレタン重合体を、実施例1の紡糸原液—に、対ポリウレタンウレア重合体固形分5重量%添加して紡糸原液を調整した。常法に従って乾式紡糸を行ない、それぞれ15d/2fの弾性糸L～Qを得た。得られた弾性糸の物性（強度、伸度、応力、セット率、紡糸性）について下記表5に示す。

【0048】

【表5】

		ジオール モル比 (A) ／ (B)	ウレタン基 濃度 (ミリ当量 ／g)	紡糸性	強度 (g)	伸度 (%)	生糸			処理糸		セッ ト 率 (%)
							初回 往応力 (200%) S1 (g/d)	3回目 往応力 (200%) R1 (g/d)	R1 ／ S1	3回目 往応力 (200%) R2 (g/d)	R2 ／ S1	
比較例 5	弾性糸L	100/0	5.7	△	32.7	596	0.247	0.013	0.053	0.014	0.057	58
実施例 13	弾性糸M	99/1	5.5	○	31.9	605	0.208	0.024	0.115	0.027	0.130	55
実施例 14	弾性糸N	80/20	3.6	◎	33.4	607	0.188	0.029	0.154	0.030	0.160	48
実施例 15	弾性糸O	68/32	3.0	◎	32.6	600	0.183	0.030	0.164	0.031	0.169	42
比較例 6	弾性糸P	50/50	2.5	◎	33.5	595	0.176	0.033	0.190	0.034	0.193	38
比較例 7	弾性糸Q	44/56	2.3	◎	33.8	613	0.171	0.036	0.211	0.039	0.228	36

【0049】表5に示すように、添加するポリウレタン重合体の適正なジオール成分比の範囲は99/1 (=99) ~ 50/50 (=1) のうちポリウレタン重合体のウレタン基濃度が3ミリ当量/ポリウレタン重合体1g以上を満足する必要がある事が分かる。また、(a)の要件を満たしても(b)、(c)の要件を満たさないと、(d)の要件は満たされず、紡糸不安定となる。

【0050】(実施例16~18、比較例8、9) 1,4-ブタンジオール、数平均分子量1000のポリテトラメチレングリコールのモル比(A)/(B)を95/5とし、常法に従い、数平均分子量5000、10000、35000、40000、50000のポリウレタ

ン重合体を調整した。ポリウレタン重合体1g当たりの-NHCOO-基の濃度(ミリ当量/ポリウレタン重合体1g)は順に4.6、4.7、4.8、4.9、5.0であった。これら数平均分子量を変えたポリウレタン重合体を、実施例1の紡糸原液一に、対ポリウレタンウレア重合体固形分5重量%添加して紡糸原液を調整した。常法に従って乾式紡糸を行ない、それぞれ15d/2fの弾性糸R~Vを得た。得られた弾性糸の物性(強度、伸度、応力、セット率、紡糸性)について下記表6に示す。

【0051】

【表6】

		ポリウレタン 重合体 分子量	紡糸 性	強度 (g)	伸度 (%)	生糸			処理糸		セッ ト 率 (%)
						初回 往応力 (200%) S1 (g/d)	3回目 往応力 (200%) R1 (g/d)	R1 / S1	3回目 往応力 (200%) R2 (g/d)	R2 / S1	
比較例 8	弾性糸R	5000	◎	33.3	594	0.182	0.036	0.198	0.034	0.187	38
実施例 16	弾性糸S	10000	◎	32.5	603	0.193	0.029	0.150	0.030	0.155	45
実施例 17	弾性糸T	35000	◎	33.6	606	0.197	0.025	0.127	0.027	0.137	50
実施例 18	弾性糸U	40000	○	32.8	590	0.200	0.019	0.095	0.021	0.105	52
比較例 9	弾性糸V	50000	△	34.0	583	0.228	0.013	0.057	0.015	0.066	52

表6に示すように、添加するポリウレタン重合体の適正な数平均分子量の範囲は10000~40000であることが分かる。

【0052】

【発明の効果】本発明のポリウレタンウレア弾性糸は、

優れた熱成型性によって熱劣化を最低限に抑えて加工でき、着用時にはソフトな感触を持っているのでパンティストッキング用として好適な糸を提供することができる。